

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-181357
(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl. C08F265/06
C08F 2/38
C08J 5/18
// C08L 51:00

(21)Application number : 2000-307928
(22)Date of filing : 06.10.2000

(71)Applicant : KURARAY CO LTD
(72)Inventor : NARUSE TATSUYA
HOSHIBA TAKAO
TERADA KAZUTOSHI
YAMASHITA TAKASHI
KATO YUICHI

(30)Priority
Priority number : 11289329 Priority date : 12.10.1999 Priority country : JP

(54) MULTI-LAYER STRUCTURED POLYMER PARTICLE AND ITS PRODUCTION METHOD AND USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multi-layer structured polymer particles excellent in elastic recovery and transparency, giving low-hardness molded article excellent in flexibility and mechanical properties, and capable of being molded solely and easily.

SOLUTION: The multi-layer structured polymer particles comprising at least two rubber component layers (I) adjacent to each other and formed by copolymerization of a monomer mixture comprising an acrylate and a multifunctional monomer, and a thermoplastic resin component layer (II) that has been formed by copolymerization of a methacrylate and another monomer satisfies the following conditions. (1) The number-average molecular weight of a thermoplastic resin component constituting the outermost layer is at most 30,000. (2) The weight ratio of layer (I)/layer (II) is in a range of 30/70-80/20. (3) The relationship between the solubilities of n-th layer and (n+1)th layer of the adjoining layers (I) satisfies a specific relationship in solubilities of the monomer mixture in water. (4) A specific equation is satisfied between refractive index of the layer (I) and that of the layer (II).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int.CI.	識別記号	F I	マークコード (参考)
C08F265/06		C08F265/06	4F071
2/38		2/38	4J011
C08J 5/18	CEY	C08J 5/18	4J026
// C08L 51:00		C08L 51:00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全11頁)

(21)出願番号	特願2000-307928(P2000-307928)	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	平成12年10月6日(2000.10.6)	(72)発明者	成瀬 達也 新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株式会社クラレ内
(31)優先権主張番号	特願平11-289329	(72)発明者	千場 孝男 新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株式会社クラレ内
(32)優先日	平成11年10月12日(1999.10.12)	(72)発明者	寺田 和俊 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社クラレ内
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多層構造重合体粒子並びにその製造方法及び用途

(57)【要約】

【課題】 弹性回復性及び透明性に優れ、柔軟性、機械的物性等にも優れる低硬度の成形品を与え、単独で容易に成形できる多層構造重合体粒子の提供。

【解決手段】 アクリル酸エステル及び多官能性单量体を含む单量体混合物の共重合によって形成される相互に隣接する少なくとも2つのゴム成分層(I)並びにメタクリル酸エステル及び他の单量体からなる单量体混合物の共重合によって形成される熱可塑性樹脂成分層(II)を有し、以下の条件(1)～(5)を満足する多層構造重合体粒子。

(1) 最外層を構成する熱可塑性樹脂成分の数平均分子量は30,000以下。

(2) 層(I)／層(II)の重量比は30／70～80／20。

(3) 隣接する層(I)のうち、n層目とn+1層目とを形成する各单量体混合物の水に対する溶解度に特定の関係が成り立つ。

(4) 層(I)の屈折率と層(II)の屈折率との間に特定の関係が成り立つ。

(5) 平均粒子径は150nm以下。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 少なくとも2つの下記ゴム成分層(I)を内部に有し、かつ少なくとも1つの下記熱可塑性樹脂成分層(II)を少なくとも最外部に有する、3つ以上の層からなる多層構造重合体粒子であって；

(2) ゴム成分層(I)は、アクリル酸エステル50～99.99重量%、該アクリル酸エステルと共に重合可能な他の単官能性单量体49.99～0重量%及び多官能性单量体0.01～10重量%からなる单量体混合物

(i) の共重合によって形成される重合体層であって、ゴム成分層(I)のうち少なくとも2つは相互に隣接し、相互に单量体单位の組成が異なり；

(3) 热可塑性樹脂成分層(II)は、メタクリル酸エステル40～99重量%及び該メタクリル酸エステルと共に重合可能な他の単量体60～1重量%からなる单量体混合物(ii)の共重合によって形成される重合体層であり；

(4) 热可塑性樹脂成分層(II)のうち最外部に位置する層を構成する重合体について、GPC法で測定された数平均分子量は30,000以下であり；

(5) ゴム成分層(I)の総重量と热可塑性樹脂成分層(II)の総重量との比は、層(I)／層(II)において30／70～80／20の範囲内であり；

(6) 平均粒子径が150nm以下であり；

(7) ゴム成分層(I)に包含される層のうち、相互に隣接しているすべての層について、最内部よりn番目の層を形成する单量体混合物の水に対する溶解度A_n及びこれと隣接するn+1番目の層を形成する单量体混合物の水に対する溶解度A_{n+1}の差の絶対値が、0.36以下であり；

(但し、A_nはn番目の層を形成する单量体混合物を構成する各单量体における重量分率と20℃での水に対する溶解度(g/100gH₂O)との積の総和を表し、A_{n+1}はn+1番目の層を形成する单量体混合物を構成する各单量体における重量分率と20℃での水に対する溶解度(g/100gH₂O)との積の総和を表す。)

(8) ゴム成分層(I)に包含される任意の1つの層の屈折率n_d(I)及び热可塑性樹脂成分層(II)に包含される任意の1つの層の屈折率n_d(II)の差の絶対値が、すべての層の組合せにおいて、いずれも0.005未満である；ことを特徴とする多層構造重合体粒子。

【請求項2】 層(I)(最内層)／層(I)(中間層)／層(II)(最外層)の3層構造を有する請求項1に記載の多層構造重合体粒子。

【請求項3】 (1) ゴム成分層(I)を形成させるための重合反応工程(a)と热可塑性樹脂成分層(II)を形成させるための重合反応工程(b)とを所定の順序で行うことによって、中心部から外部に向かって順次層を形成させることからなる、相互に隣接し相互に单量体單

位の組成が異なる少なくとも2つのゴム成分層(I)を内部に有し、かつ少なくとも1つの热可塑性樹脂成分層(II)を少なくとも最外部に有する、3つ以上の層からなる多層構造重合体粒子の製造方法であって；

(2) 該重合反応工程(a)において、アクリル酸エステル50～99.99重量%、該アクリル酸エステルと共に重合可能な他の単官能性单量体49.99～0重量%及び多官能性单量体0.01～10重量%からなる单量体混合物(i)を共重合させるが、少なくとも2つの重合反応工程(a)は、相互に異なる单量体混合物(i)を用いる一連の重合工程であり；

(3) 該重合反応工程(a)において、ゴム成分層(I)に包含される層のうち、相互に隣接しているすべての層について、最内部よりn番目の層を形成する单量体混合物の水に対する溶解度A_n及びこれと隣接するn+1番目の層を形成する单量体混合物の水に対する溶解度A_{n+1}の差の絶対値が、0.36以下となるよう单量体混合物を構成する单量体の種類及び量を選択し；

(但し、A_nはn番目の層を形成する单量体混合物を構成する各单量体における重量分率と該单量体の20℃での水に対する溶解度(g/100gH₂O)との積の総和を表し、A_{n+1}はn+1番目の層を形成する单量体混合物を構成する各单量体における重量分率と該单量体の20℃での水に対する溶解度(g/100gH₂O)との積の総和を表す。)

(4) 該重合反応工程(b)において、メタクリル酸エステル40～99重量%及び該メタクリル酸エステルと共に重合可能な他の単量体60～1重量%からなる单量体混合物(ii)を共重合させ；

(5) 該重合反応工程(b)のうち、少なくとも、最外部の热可塑性樹脂成分層(II)を形成させるための重合反応工程において、分子量調節剤を单量体混合物(ii)に対して0.4～1.0重量%の範囲内となる割合で使用して重合反応を行い；

(6) ゴム成分層(I)に包含される任意の1つの層の屈折率n_d(I)及び热可塑性樹脂成分層(II)に包含される任意の1つの層の屈折率n_d(II)の差の絶対値が、すべての層の組合せにおいて、いずれも0.005未満となるよう单量体混合物を構成する单量体の種類及び量を選択し；

(7) 全重合反応工程で使用する单量体混合物(i)の総重量と单量体混合物(ii)の総重量との比を、单量体混合物(i)／单量体混合物(ii)において30/70～80/20の範囲内とし；

(8) 全ての重合反応工程が終了した時点における多層構造重合体粒子の平均粒子径を150nm以下とする；ことを特徴とする多層構造重合体粒子の製造方法。

【請求項4】 分子量調節剤がアルキルメルカプタンである請求項3に記載の製造方法。

【請求項5】 請求項3又は4に記載の製造方法で得ら

れる多層構造重合体粒子。

【請求項6】 請求項1、2又は5に記載の多層構造重合体粒子からなる成形用材料。

【請求項7】 請求項1、2又は5に記載の多層構造重合体粒子からなるフィルム又はシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多層構造重合体粒子に関し、さらには該多層構造重合体粒子の製造方法及びその用途に関するものである。さらに詳細には、本発明は、内部に相互に隣接し相互に単量体組成が異なる少なくとも2つのゴム成分層(I)を含有し、少なくとも最外部に熱可塑性を有する樹脂層(II)を含有する多層構造重合体粒子であって、ゴム成分層(I)を形成する単量体混合物(i)が特定の条件を満たすことなどによって、柔軟性に優れるのみならず、透明性にきわめて優れ、弹性回復性(低永久ひずみ特性)にも優れるという特異な性能を発現させることが可能となった多層構造重合体粒子及びその製造方法、並びに該多層構造重合体粒子からなる成形用材料及びフィルム又はシートに関する。

【0002】

【従来の技術】 多層構造重合体粒子は、コアーケル(core-shell)型重合体とも称され、内部にゴム成分からなる層を含有し、最外部に熱可塑性樹脂成分からなる層を含有する構造を有しており、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、アクリル樹脂などの熱可塑性樹脂の改質などに用いられている。中でも韧性付与の改質剤として有用であることが知られている(特開昭62-230841号公報、米国特許第3808180号明細書、米国特許第3843753号明細書、特開平5-17654号公報)。

【0003】 しかし、韧性付与を目的として使用されるこれらの多層構造重合体粒子は、それを単独で成形した場合、柔軟性に優れる成形品が得られるが、最外層を構成する熱可塑性樹脂成分が少ないために成形性が悪く、実用性に欠けたものとなる。また、該多層構造重合体粒子の熱可塑性樹脂成分を多くすることで、成形性を良好なものとした場合、柔軟性を犠牲にすることになり、弹性回復性(低永久ひずみ特性)が低下する。さらに、多層構造重合体粒子においては、透明性を良好なものとする目的から、該多層構造重合体粒子を形成する各層の屈折率を一致させるのが一般的であるが、犠牲となった柔軟性を回復する目的でゴム成分層のガラス転移点を低くすると各層の屈折率を一致させるのが困難となり、透明性の良好なものが得られなくなる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、良好な成形性を維持しつつ、そのもの自体を成形品とした場合、弹性回復性(低永久ひずみ特性)及び透明性に優れ

た成形品を与えることが可能な、多層構造重合体粒子を提供することにある。本発明の他の目的は、該多層構造重合体粒子の製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、該多層構造重合体粒子の成形用途を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために種々の検討を行い、多層構造重合体粒子の最外層を構成する熱可塑性樹脂成分の分子量、該粒子の平均粒子径及びゴム成分層を構成する単量体の水に対する溶解度などが特定条件を満たした場合、優れた弹性回復性及び透明性が發揮されることを見出し、さらに検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0006】 本発明によれば、上記の目的の一つは、

【0007】 (1) 少なくとも2つの下記ゴム成分層(I)を内部に有し、かつ少なくとも1つの下記熱可塑性樹脂成分層(II)を少なくとも最外部に有する、3つ以上の層からなる多層構造重合体粒子であって；

【0008】 (2) ゴム成分層(I)は、アクリル酸エ

20 ステル50~99.99重量%、該アクリル酸エステルと共に重合可能な他の単官能性単量体49.99~0重量%及び多官能性単量体0.01~10重量%からなる単量体混合物(i)の共重合によって形成される重合体層であって、ゴム成分層(I)のうち少なくとも2つは相互に隣接し、相互に単量体単位の組成が異なり；

【0009】 (3) 热可塑性樹脂成分層(II)は、メタクリル酸エステル40~99重量%及び該メタクリル酸エステルと共に重合可能な他の単量体60~1重量%からなる単量体混合物(ii)の共重合によって形成される重合体層であり；

【0010】 (4) 热可塑性樹脂成分層(II)のうち最外部に位置する層を構成する重合体について、GPC法で測定された数平均分子量は30,000以下であり；

【0011】 (5) ゴム成分層(I)の総重量と熱可塑性樹脂成分層(II)の総重量との比は、層(I)/層(II)において30/70~80/20の範囲内であり；

【0012】 (6) 平均粒子径が150nm以下であり；

【0013】 (7) ゴム成分層(I)に包含される層のうち、相互に隣接しているすべての層について、最内部よりn番目の層を形成する単量体混合物の水に対する溶解度A_n及びこれと隣接するn+1番目の層を形成する単量体混合物の水に対する溶解度A_{n+1}の差の絶対値が、0.36以下であり；(但し、A_nはn番目の層を形成する単量体混合物を構成する各単量体における重量分率と20℃での水に対する溶解度(g/100gH₂O)との積の総和を表し、A_{n+1}はn+1番目の層を形成する単量体混合物を構成する各単量体における重量分率と20℃での水に対する溶解度(g/100gH₂O)

O)との積の総和を表す。)

【0014】(8)ゴム成分層(I)に包含される任意の1つの層の屈折率n_d(I)及び熱可塑性樹脂成分層(II)に包含される任意の1つの層の屈折率n_d(II)の差の絶対値が、すべての層の組合せにおいて、いずれも0.005未満である；

【0015】ことを特徴とする多層構造重合体粒子(以下、かかる多層構造重合体粒子を「多層構造重合体粒子(A)」と称する場合がある)を提供することによって達成される。

【0016】本発明によれば、上記の目的の一つは、

【0017】(1)ゴム成分層(I)を形成させるための重合反応工程(a)と熱可塑性樹脂成分層(II)を形成させるための重合反応工程(b)とを所定の順序で行うことによって、中心部から外部に向かって順次層を形成させることからなる、相互に隣接し相互に単量体単位の組成が異なる少なくとも2つのゴム成分層(I)を内部に有し、かつ少なくとも1つの熱可塑性樹脂成分層(II)を少なくとも最外部に有する、3つ以上の層からなる多層構造重合体粒子の製造方法であって；

【0018】(2)該重合反応工程(a)において、アクリル酸エステル50～99.99重量%、該アクリル酸エステルと共に重合可能な他の単官能性単量体49.99～0重量%及び多官能性単量体0.01～1.0重量%からなる単量体混合物(i)を共重合させるが、少なくとも2つの重合反応工程(a)は、相互に異なる単量体混合物(i)を用いる一連の重合工程であり；

【0019】(3)該重合反応工程(a)において、ゴム成分層(I)に包含される層のうち、相互に隣接しているすべての層について、最内部よりn番目の層を形成する単量体混合物の水に対する溶解度A_n及びこれと隣接するn+1番目の層を形成する単量体混合物の水に対する溶解度A_{n+1}の差の絶対値が、0.36以下となるよう単量体混合物を構成する単量体の種類及び量を選択し；(但し、A_nはn番目の層を形成する単量体混合物を構成する各単量体における重量分率と該単量体の20℃での水に対する溶解度(g/100gH₂O)との積の総和を表し、A_{n+1}はn+1番目の層を形成する単量体混合物を構成する各単量体における重量分率と該単量体の20℃での水に対する溶解度(g/100gH₂O)との積の総和を表す。)

【0020】(4)該重合反応工程(b)において、メタクリル酸エステル40～99重量%及び該メタクリル酸エステルと共に重合可能な他の単量体60～1重量%からなる単量体混合物(ii)を共重合させ；

【0021】(5)該重合反応工程(b)のうち、少なくとも、最外部の熱可塑性樹脂成分層(II)を形成させるための重合反応工程において、分子量調節剤を単量体混合物(ii)に対して0.4～1.0重量%の範囲内となる割合で使用して重合反応を行い；

【0022】(6)ゴム成分層(I)に包含される任意の1つの層の屈折率n_d(I)及び熱可塑性樹脂成分層(II)に包含される任意の1つの層の屈折率n_d(II)の差の絶対値が、すべての層の組合せにおいて、いずれも0.005未満となるよう単量体混合物を構成する単量体の種類及び量を選択し；

【0023】(7)全重合反応工程で使用する単量体混合物(i)の総重量と単量体混合物(ii)の総重量との比を、単量体混合物(i)/単量体混合物(ii)において30/70～80/20の範囲内とし；

【0024】(8)全ての重合反応工程が終了した時点における多層構造重合体粒子の平均粒子径を150nm以下とする；

【0025】ことを特徴とする多層構造重合体粒子の製造方法を提供することによって達成される。

【0026】本発明によれば、上記の目的の一つは、上記の製造方法で得られる多層構造重合体粒子(以下、かかる多層構造重合体粒子を「多層構造重合体粒子(A')」と称する場合がある)を提供することによって達成される。

【0027】本発明によれば、上記の目的の一つは、上記の多層構造重合体粒子(A)又は(A')からなる成形用材料；及び上記の多層構造重合体粒子(A)又は(A')からなるフィルム又はシートをそれぞれ提供することによって達成される。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳しく説明する。なお、本発明の多層構造重合体粒子(A)は、上記の製造方法によって製造することができるので、多くの場合、上記の多層構造重合体粒子(A')と重複する。したがって、以下に説明する本発明の多層構造重合体粒子とは、特に断りのない限り、多層構造重合体粒子(A)及び(A')を総称するものとする。

【0029】本発明の多層構造重合体粒子は、内部に、相互に隣接し相互に組成が異なる少なくとも2層のゴム成分層(I)を有し、かつ少なくとも最外部に少なくとも1層の熱可塑性樹脂成分層(II)を有する。該多層構造重合体粒子を構成する層の数は、少なくとも3層であればよく、4層以上で構成されていてもよい。3層構造の場合は、層(I)(最内層)/層(I)(中間層)/層(II)(最外層)の構成であり、4層構造の場合は、例え、層(I)(最内層)/層(I)(中間層)/層(II)(中間層)/層(II)(最外層)、又は層(II)(最内層)/層(I)(中間層)/層(I)(中間層)/層(II)(最外層)などの構成を有することができる。これらの中でも、取扱い性に優れる点において、層(I)(最内層)/層(I)(中間層)/層(I)(最外層)の3層構造が好ましい。

【0030】また、層(I)と層(II)の総重量比は、50(I)/(II)において30/70～80/20の範囲

内である。層(I)の割合がこの範囲より小さく多層構造重合体粒子を成形して得られる成形品における弾性回復性が不十分となり、反対に層(I)の割合がこの範囲より大きいと溶融流動性が極端に低下してしまうため成形性が悪化する。

【0031】上記の多層構造重合体粒子における層(I)は、アクリル酸エステル50～99.99重量%、該アクリル酸エステルと共に重合可能な他の単官能性单量体49.99～0重量%及び多官能性单量体0.01～10重量%からなる单量体混合物(i)の共重合によって形成されるゴム弹性を有する重合体層である。

【0032】層(I)を形成するために用いられるアクリル酸エステルの具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブロピルアクリレート、イソブロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、s-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；フェニルアクリレート等のアクリル酸とフェノール類とのエステル；ベンジルアクリレート等のアクリル酸と芳香族アルコールとのエステルなどが挙げられる。アクリル酸エステルは、層(I)（多層構造重合体粒子が有する2以上の層(I)）を形成するために用いられる单量体混合物(i)に対して50～99.99重量%の範囲において、单独で又は2種以上混合して用いられる。アクリル酸エステルの量が50重量%より少ないと多層構造重合体粒子のゴム弹性が低下することになり、また、99.99重量%を超えると多層構造重合体粒子の層構造が形成されなくなるので、いずれも好ましくない。

【0033】層(I)を形成するために用いられる多官能性单量体は、分子内に炭素-炭素二重結合を2個以上有する单量体であり、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸等の不饱和カルボン酸とアリルアルコール、メタリルアルコール等の不饱和アルコール又はエチレングリコール、ブタンジオール等のグリコールとのエステル；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸等のジカルボン酸と前記の不饱和アルコールとのエステル等が含まれ、具体的には、アクリル酸アリル、アクリル酸メタリル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸メタリル、桂皮酸アリル、桂皮酸メタリル、マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、ジビニルベンゼン、エチレンジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの多官能性单量体の中でも、メタクリル酸アリルが特に好ましい。なお、前記の「ジ(メタ)アクリレート」は、「ジアクリレート」と「ジメタ

クリレート」との総称を意味する。多官能性单量体は、層(I)を形成するために用いられる单量体混合物

(i)に対して0.01～10重量%の範囲において、单独で又は2種以上を組合せて用いられる。多官能性单量体の量が、10重量%より多いと、多層構造重合体粒子がゴム弹性を示さなくなり、弾性回復性が不十分となるので好ましくない。また、多官能性单量体の量が0.01重量%より少ないと、層(I)が粒子構造として形成されなくなるので好ましくない。

【0034】層(I)を形成するためには、アクリル酸エステル及び多官能性单量体以外に、アクリル酸エステルと共に重合可能な他の单官能性单量体を併用することができる。該他の单官能性单量体としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブロピルメタクリレート、イソブロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ミリスチルメタクリレート、パルミチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル；フェニルメタクリレート等のメタクリル酸とフェノール類とのエステル、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸と芳香族アルコールとのエステルなどのメタクリル酸エステルが代表的であるが、他にも、

ステレン、α-メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-ブロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-

エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、ハロゲン化スチレン等の芳香族ビニル系单量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系单量体；ブタジエン、イソブレン、2,

3-ジメチルブタジエン、2-メチル-3-エチルブタジエン、1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2-メチル-1,3-ヘキサジエン、3,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、3-メチル-1,3-ヘプタジエ

ン、1,3-オクタジエン、シクロペンタジエン、クロロブレン、ミルセン等の共役ジエン系单量体等が挙げられる。これらの单量体は、必要に応じて、層(I)を形成するために用いられる单量体混合物(i)に対して4

9.99重量%以下の割合において、单独で又は2種以上を混合して用いることができる。上記の他の单官能性单量体の割合が49.99重量%を超える場合は、多層構造重合体粒子の耐候性が不十分となるので好ましくない。

本発明の多層構造重合体粒子(A)においては、ゴム成分層(I)のうち少なくとも2つは相互に隣接し相互に異なる单量体組成を有する。ここで「单量体組成」

とは、ゴム成分層を構成する共重合体を形成させる単量体の種類および量的割合を意味する。

【0035】多層構造重合体粒子における層(II)は、メタクリル酸エステル40～99重量%及びそれと共に重合可能な他の単量体60～1重量%からなる単量体混合物(ii)の共重合によって形成される熱可塑性を有する重合体層である。メタクリル酸エステルの量が40重量%未満であると多層構造重合体粒子の耐候性が不十分となり、99重量%より大きいと熱安定性が不十分となる。

【0036】層(II)を形成するために用いられるメタクリル酸エステルの具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブロピルメタクリレート、イソブロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ミリスチルメタクリレート、パルミチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等が挙げられ、好ましくはメチルメタクリレートである。

【0037】層(II)を形成するために用いられる共重合可能な他の単量体の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブロピルアクリレート、イソブロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、s-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-ブロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、ハロゲン化スチレン等の芳香族ビニル系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブロピルマレイミド、N-イソブロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(p-ブロモフェニル)マレイミド、N-(クロロフェニル)マレイミド等のマレイミド系単量体；前記例で示した多官能性単量体等が挙げられる。これらの中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステルが好ましい。

【0038】本発明の多層構造重合体粒子(A)においては、その中に含有される層(II)のうち少なくとも粒

子の最外層を構成する共重合体の数平均分子量がGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)法での測定に基づいて30,000以下であることが重要である。数平均分子量が30,000を超える場合、多層構造重合体粒子を成形して得た成形品における弾性回復性が不十分となり、さらに溶融流動性が低下する場合もある。数平均分子量の下限については、必ずしも厳密な制限はないが、生産工程の通過性の点からは、数平均分子量は1,000を下回らないことが好ましい。弾性回復性及び生産工程の通過性の両立の点からは、数平均分子量を3,000～20,000の範囲内とすることが特に好ましい。

【0039】本発明の多層構造重合体粒子の平均粒子径は、150nm以下である。150nmより大きいと弾性回復性が不十分となる。平均粒子径の下限値については特に限定されるものではないが、多層構造重合体粒子の所定の層構造を形成させやすい観点からは、平均粒子径は30nm以上であることが好ましい。

【0040】本発明の多層構造重合体粒子(A)においては、その中に含有されるゴム成分層(I)に含まれるすべての層について、n層目の単量体混合物の水に対する溶解度A_n及びこれと隣接するn+1層目の単量体混合物の水に対する溶解度A_{n+1}の差の絶対値が、0.36以下となるよう単量体混合物を構成する単量体の種類及び重量分率を選択することが重要である。但し、A_nはn番目の層を形成する単量体混合物を構成する各単量体における重量分率と該単量体の20℃での水に対する溶解度(g/100g H₂O)との積の総和を表し、A_{n+1}はn+1番目の層を形成する単量体混合物を構成する各単量体における重量分率と該単量体の20℃での水に対する溶解度(g/100g H₂O)との積の総和を表す。A_n-A_{n+1}の絶対値が0.36を超える場合、多層構造重合体粒子を成形して得た成形品における透明性が低下する。

【0041】本発明の多層構造重合体粒子(A)においては、その中に含有される任意の1つの層(I)を構成する共重合体の屈折率n_d(I)と任意の1つの層(II)を構成する共重合体の屈折率n_d(II)との差の絶対値が、層(I)と層(II)とのすべての組合せにおいて、いずれも0.005未満となるよう各層を形成する単量体混合物を構成する単量体の種類及び重量分率を選択することが重要である。n_d(I)-n_d(II)の絶対値は、0.001以下であるのが好ましい。n_d(I)-n_d(II)の絶対値が0.005以上である場合、多層構造重合体粒子単独を成形して得た成形品における透明性が低下する。

【0042】層(I)及び層(II)を形成する単量体の組成は、層(I)がゴム弹性を有する重合体成分から構成され、層(II)が熱可塑性を有する重合体成分から構成され、かつ上記条件が満足されるように、それぞれ、

上記した単量体の種類及び使用割合の範囲内で適宜実験的に容易に条件を選択することができる。また、層

(I) に包含される相互に隣接し相互に組成が異なる少なくとも2層のゴム成分層については、該隣接し合った一群のゴム成分層のうちの最外部に存在するゴム成分層の屈折率を、その内側に隣接するゴム成分層の屈折率と該最外部のゴム成分層の外側に隣接する熱可塑性樹脂成分層の屈折率との中間になるように、形成する単量体の種類及び量を調整しておくことが、多層構造重合体粒子の透明性の点から好ましい。また、相互に隣接する2つのゴム成分層(I)においては、内側のゴム成分層を構成する単量体混合物中のアクリル酸エステルの重量分率が、外側のゴム成分層を構成する単量体混合物中のアクリル酸エステルの重量分率より低いことが、得られる成形品の引張強度を高くすることができる点から好ましい。

【0043】本発明の多層構造重合体粒子を製造するには、ゴム成分層を形成させるための重合反応工程と熱可塑性樹脂成分層を形成させるための重合反応工程とを所定の順序で行うことによって、中心部から外部に向かって順次層を形成させることからなる、相互に隣接し相互に組成が異なる少なくとも2つのゴム成分層を内部に有し、かつ少なくとも1つの熱可塑性樹脂成分層を少なくとも最外部に有する、3つ以上の層からなる多層構造重合体粒子を製造するための公知の製造方法に準じることができる。ただし、その際、以下の点に留意する必要がある。

【0044】(1) ゴム成分層(I)を形成させるための重合反応工程(a)において、アクリル酸エステル50～99.99重量%、該アクリル酸エステルと共に重合可能な他の単官能性単量体49.99～0重量%及び多官能性単量体0.01～10重量%からなる単量体混合物(i)を共重合させるが、少なくとも2つの重合反応工程(a)は相互に単量体組成が異なる単量体混合物(i)を用いる一連の重合工程であること。

【0045】(2) ゴム成分層(I)を形成させるための重合反応工程(a)において、ゴム成分層(I)に包含される層のうち、相互に隣接しているすべての層について、最内部よりn番目の層を形成する単量体混合物の水に対する溶解度A_n及びこれと隣接するn+1番目の層を形成する単量体混合物の水に対する溶解度A_{n+1}の差の絶対値が、0.36以下となるよう単量体混合物の種類及び量を選択すること。但し、A_nはn番目の層を形成する単量体混合物を構成する各単量体における重量分率と該単量体の20℃での水に対する溶解度(g/100g H₂O)との積の総和を表し、A_{n+1}はn+1番目の層を形成する単量体混合物を構成する各単量体における重量分率と該単量体の20℃での水に対する溶解度(g/100g H₂O)との積の総和を表す。

【0046】(3) 熱可塑性樹脂成分層(II)を形成さ

せるための重合反応工程(b)において、メタクリル酸エステル40～99重量%及び該メタクリル酸エステルと共に重合可能な他の単量体60～1重量%からなる単量体混合物(ii)を共重合させること。

【0047】(4) 該重合反応工程(b)のうち、少なくとも、最外部の熱可塑性樹脂成分層(II)を形成させるための重合反応工程において、分子量調節剤を単量体混合物(ii)に対して0.4～10重量%の範囲内となる割合で使用して重合反応を行うこと。

10 【0048】(5) ゴム成分層(I)に包含される任意の1つの層の屈折率n_a(I)及び熱可塑性樹脂成分層(II)に包含される任意の1つの層の屈折率n_a(II)の差の絶対値が、すべての層の組合せにおいて、いずれも0.005未満となるよう単量体混合物を構成する単量体の種類及び量を選択すること。

【0049】(6) 全重合反応工程で使用する単量体混合物(i)の総重量と単量体混合物(ii)の総重量との比を、単量体混合物(i)/単量体混合物(ii)において30/70～80/20の範囲内とすること。

20 【0050】(7) 全ての重合反応工程が終了した時点における多層構造重合体粒子の平均粒子径が150nm以下となるように制御すること。

【0051】上記の重合法については特に制限はなく、例えば、通常の多層構造重合体粒子を製造するための公知の重合法に準じて、乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、ブレエマルジョン重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法、又はこれらの組合せを採用することができる。

【0052】例えば、乳化重合では公知の手段に従い、各層を形成させるための重合を行うことにより、多層構造重合体粒子を得ることができる。乳化重合の温度としては、必ずしも限定されないが一般的な範囲は0～100℃である。ここで使用する乳化剤としては、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、及びステアリン酸ナトリウム等の脂肪酸のアルカリ金属塩；ラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩；ロジン酸カリウム等のロジン酸塩；ドデシルベンゼンスルホン酸等のアルキルアリールスルホン酸；ポリオキシエチレンアルキル磷酸ナトリウム等の磷酸エステル塩が挙げられ、これらは、1種類ないし2種類以上の組合せで用いられる。乳化重合で使用する重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が一般的である。ラジカル重合開始剤の具体例としては、過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペーパーオキサイド等の過酸化物を単独で用いることができる。また、ラジカル重合開始剤として、クメンハイドロペーパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロペーパーオキサイド、パラメンタンハイドロペーパーオキサイド等の有機ハイドロペーパーオキサイド類と、遷移金属塩等の還元剤との組合せによるレドックス系開始剤を使用することができる。

30 40 50

【0053】上記のとおり、公知の乳化重合法に従って所定の単量体混合物の所定量を順次重合させることにより、所定の重合体層を、粒子の中心部から外部に向かって段階的に形成させることができが、本発明の多層構造重合体粒子を製造するためには、少なくとも最外層を形成させるための重合反応工程において、分子量調節剤を、その工程で使用する単量体混合物(ii)に対して0.4~10重量%の範囲内となる割合で使用することが重要である。通常の多層構造重合体粒子を製造する場合、最外部の熱可塑性樹脂成分層を形成させるための重合反応において使用される分子量調節剤の使用量は、一般に単量体に対して0~0.3重量%程度であるが、このように0.4重量%未満の場合には、その層を構成する熱可塑性樹脂成分の数平均分子量が高くなり過ぎ、多層構造重合体粒子を形成して得られる成形品の弹性回復性が不十分となり、さらに成形流動性が不十分となる場合もある。本発明の目的においては分子量調節剤の量は上記基準において高々10重量%あれば十分であり、それ以上の量を使用しても、もはやそれ以上の弹性回復性付与効果の向上ではなく、むしろ多層構造重合体粒子における分子量調節剤の残存量が多くなるので望ましくない。

【0054】分子量調節剤の具体例としては、n-オクチルメルカプタン、t-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、メルカブトエタノール等のメルカブタン類；ターピノーレン、ジペンテン、t-テルピネン及び少量の他の環状テルペン類よりなるテルペン混合物；クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらの中でも、n-オクチルメルカブタン等のアルキルメルカブタンが好ましい。

【0055】乳化重合によって得られる多層構造重合体粒子の平均粒子径は乳化剤の添加量等の重合条件によって影響されるので、それらの条件を適宜選択することによって、容易に最終的な多層構造重合体粒子の平均粒子径を150nm以下に制御することができる。

【0056】乳化重合後、生成した多層構造重合体粒子の重合反応系からの分離取得も、公知の手法に従って行うことができ、例えば、酸析法、塩析法、スプレードライ法、凍結凝固法などを採用することができる。なお、分離取得された多層構造重合体粒子は、熱可塑性樹脂成分からなる最外層において粒子間相互で部分的に融着していくても差し支えない。

【0057】本発明の多層構造重合体粒子は、最外層が熱可塑性を有し、かつ溶融流動性に優れるために熱的な成形に付することができます、例えば、180~280℃で、押出成形、異型押出成形、射出成形、中空成形、カレンダー成形、圧縮成形、真空成形、発泡成形、他種の樹脂との二色成形、複層成形、複合成形等の成形法により、粉末状、ペレット状、板状、フィルム又はシ

ート状、パイプ状、中空状、箱状、他種材料の表面被覆等の任意の形状の成形品に成形することができる。成形品は弹性回復性及び透明性に優れるため、透明軟質材料として、自動車内装用の軟質部材；スイッチカバー、タッチパネル等の電気部品；三次元シート、再帰反射シート等のレンズまたはプリズムパターンを賦形した光学シート；包装用フィルム；デスクマット；屋内用のドアパッキンや階段の手すりを覆うクッションなどの用途に好適に使用される。

10 【0058】本発明の多層構造重合体粒子は、最外層が熱可塑性を有するため、該多層構造重合体粒子と合成樹脂との樹脂組成物を形成したり、合成樹脂に対する耐衝撃性改良剤などの樹脂改質剤として使用することも可能である。

【0059】本発明の多層構造重合体粒子を成形に付する際には、本発明の効果を損なわない範囲内で、公知の各種添加剤（例えば、ゴム、滑剤、酸化防止剤、可塑剤、光安定剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤など）、フィラー（ガラス繊維等の繊維補強材、無機充填材等）等を含有させてもよい。該ゴムとしては、例えばアクリル系ゴム；シリコーン系ゴム；SEPS、SEBS、SIS等のスチレン系TPE（熱可塑性エラストマー）；IR、EPR、EPDM等のオレフィン系ゴム等を使用することができる。該滑剤としては、例えば、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアロアミド酸、メチレンビスステアロアミド、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、パラフィンワックス、ケトンワックス、オクチルアルコール、硬化油等を使用することができる。酸化防止剤としては、例えば2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、ステアリル-β-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネット、トリエチレングリコール-ビス-3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネット等のフェノール系化合物；N,N-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン等のアミン系化合物等を使用することができる。可塑剤としては、例えば、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジブチルなどのフタル酸系エステル；燐酸系エステル；アジピン酸系エステル；ポリエチレングリコール等を使用することができる。光安定剤としては、例えば、p-t-ブチルフェニルサリシレート、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等を使用することができる。

着色剤としては、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、その他の無機、有機顔料等を使用することができる。帯電防止剤としては、例えば、ステアロアミドブロピルジメチル-β-ヒドロキシエチルアンモニウムニトレイト等を用いることができる。難燃剤としては、例えば、テトラブロモビスフェノールA、デカブロモジフェニルオキシド、臭素化ポリカーボネート等の有機ハロ

ゲン系難燃剤；酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、ホウ酸亜鉛、トリクロレシルホスフェート等の非ハロゲン系難燃剤などを使用することができる。

【0060】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例の中の各測定値は以下の評価法に従った。

【0061】多層構造重合体粒子の平均粒子径は、重合完了後のラテックスから採取した試料を用いて、レーザー粒径解析装置PAR-III（大塚電子製）を用いて動的光散乱法により測定し、キュムラント法により解析し求めた。

【0062】引張破断強度、引張破断伸度、100%伸長時の応力（100%モジュラス）及び引張永久伸びは、オートグラフAG-2000B（島津製作所製）を用いて、JIS K 6301に準じて測定した。

【0063】硬度は、A型硬度計（オスカーリ）を用いて、JIS K 6301に準じて測定した。

【0064】最外層を構成する重合体成分の数平均分子量は、多層構造重合体粒子の試料を室温下にトルエン中で十分に攪拌した後、遠心分離して得られた溶液を用いて、GPC法により測定した。

【0065】ゴム成分層（I）を形成する各単量体混合物（i）中の単量体の20℃における水に対する溶解度としては、メチルメタクリレート1.6g/100gH₂O、n-ブチルアクリレート0.08g/100gH₂O、スチレン0.04g/100gH₂Oを使用した。各層の屈折率は、「POLYMER HANDBOOK 3rd Edition」、6/453~457頁、Wiley Interscience, New York, 1989)から、20℃または23℃におけるホモポリマーの値（ポリメチルメタクリレート1.4893、ポリn-ブチルアクリレート1.466、ポリスチレン1.59、ポリメチルアクリレート1.472）を引用し、共重合組成割合に応じて加成則により計算した。

【0066】ヘイズ及び全光線透過率は、JIS K 7105に準じて測定した。

【0067】<実施例1>窒素雰囲気下、攪拌翼、冷却管及び滴下ロートを装着した重合器に、蒸留水2800重量部、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム8.4重量部、炭酸ナトリウム1.7重量部を加え、80℃に加熱して均一に溶解させた。次いで、同温度において、ペルオキソ二硫酸カリウム0.7重量部を加えた後、n-ブチルアクリレート420重量部、メチルメタクリレート192.5重量部、スチレン87.5重量部、アリルメタクリレート2.8重量部及びポリオキシエチレンアルキル燐酸ナトリウム3.5重量部からなる単量体混合物を滴下ロートより60分かけて滴下し、滴下終了後、80℃で1時間反応を続けて1層目を

形成した。さらに、ガスクロマトグラフィーで各単量体が99%以上消費されたことを確認した。

【0068】次いで、得られた共重合体ラテックスにペルオキソ二硫酸カリウム0.35重量部を加えた後、n-ブチルアクリレート280重量部、メチルメタクリレート14重量部、スチレン56重量部、アリルメタクリレート1.4重量部及びポリオキシエチレンアルキル燐酸ナトリウム1.8重量部からなる単量体混合物を滴下ロートより30分かけて滴下し、滴下終了後、80℃で1時間反応を続けて2層目を形成した。、単量体が99%以上消費されたことをガスクロマトグラフィーで確認した。

【0069】次いで、得られた共重合体ラテックスにペルオキソ二硫酸カリウム0.35重量部を加えた後、メチルメタクリレート332.5重量部、メチルアクリレート17.5重量部、n-オクチルメルカプタン3.5重量部及びポリオキシエチレンアルキル燐酸ナトリウム1.8重量部を滴下ロートより30分かけて滴下し、滴下終了後、80℃で、さらに1時間反応を続け、単量体が99.9%以上消費されたことをガスクロマトグラフィーで確認して重合を終了し、3層目を形成した。得られたラテックスにおける粒子の平均粒子径は100nmであった。

【0070】該多層構造重合体粒子の1層目に使用した単量体混合物の水に対する溶解度について、A₁は、0.6×0.08（n-ブチルアクリレート）+0.275×1.6（メチルメタクリレート）+0.125×0.04（スチレン）=0.493であり、2層目に使用した単量体混合物について、A₂は、0.8×0.08（n-ブチルアクリレート）+0.04×1.6（メチルメタクリレート）+0.16×0.04（スチレン）=0.134であり、|A₁-A₂|（A₁とA₂との差の絶対値）は0.359であった。該多層構造重合体粒子の1層目と3層目の屈折率の差は、0.0005であり、2層目と3層目の屈折率の差は、0.0017であった。

【0071】このラテックスを-30℃に24時間冷却して凍結凝集させた後、凝集物を融解させて取り出した。50℃で2日間減圧乾燥して、凝集粉末状の3層型の重合体粒子[A-1]を得た。得られた粉末状のA-1から、圧縮成形機を用いて、200℃にて厚さ3.0mmのシートを作製し、各種測定を行った。得られた測定結果を表2及び表3に示す。

【0072】<実施例2～4、比較例1～5>重合反応系に添加するドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの量および各層を形成させるための単量体混合物の組成を表1に示したものに変更した以外は、上記実施例1と同様にして、重合反応、凝集及び乾燥の各操作を行うことによって、凝集粉末状の3層型の重合体粒子[A-2]～[A-4]および[B-1]～[B-5]を得た。得

られた各粉末状の重合体粒子から、圧縮成形機を用いて、200℃にて厚さ3.0mmのシートを作製し、各種測定を行った。得られた測定結果を表2及び表3に示す。

【0073】
【表1】

	種類	DBS 添加量 (g/g)	第1層の 単體組成 (%)	第2層の 単體組成 (%)	第3層の 単體組成 (%)
実施例1	[A-1]	8.4	MMA/BA/St/ALMA =192.5/420/87.5/2.8	MMA/BA/St/ALMA =14/280/56/1.4	MMA/MA/n-OH =332.5/17.5/3.5
実施例2	[A-2]	14	MMA/BA/St/ALMA =211.75/462/96.25/3.1	MMA/BA/St/ALMA =14/280/56/1.4	MMA/MA/n-OH =266/14/2.8
実施例3	[A-3]	8.4	MMA/BA/St/ALMA =105/490/105/2.8	BA/St/ALMA =297.5/52.5/1.4	MMA/BA/n-OH =304.5/45.5/3.5
実施例4	[A-4]	8.4	MMA/BA/St/ALMA =39.06/504/86.94/2.5	MMA/BA/St/ALMA =3.5/297.5/49/1.4	MMA/BA/n-OH =365.4/54.6/4.2
比較例1	[B-1]	8.4	MMA/BA/St/ALMA =175/420/105/2.8	BA/St/ALMA =280/70/1.4	MMA/MA/n-OH =332.5/17.5/3.5
比較例2	[B-2]	8.4	MMA/BA/St/ALMA =140/420/140/2.8	BA/St/ALMA =270/80/1.4	MMA/MA/n-OH =332.5/17.5/3.5
比較例3	[B-3]	8.4	MMA/BA/St/ALMA =192.5/420/87.5/2.8	MMA/BA/St/ALMA =14/280/56/1.4	MMA/MA =332.5/17.5
比較例4	[B-4]	8.4	MMA/BA/St/ALMA =192.5/420/87.5/2.8	MMA/BA/St/ALMA =14/280/56/1.4	MMA/MA/n-OH =332.5/17.5/0.88
比較例5	[B-5]	5.0	MMA/BA/St/ALMA =192.5/420/87.5/2.8	MMA/BA/St/ALMA =14/280/56/1.4	MMA/MA/n-OH =332.5/17.5/3.5

【0074】なお、上記の表1中の略語は下記の通りである。

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム DBS
メチルメタクリレート MMA
メチルアクリレート MA
n-ブチルアクリレート BA

スチレン
アリルメタクリレート
n-オクチルメルカプタン
【0075】
【表2】

S t
ALMA
n - O M

	多層構造重合体粒子						
	種類	層比率 1層/2層/3層 (w/w)	1層と2層の 溶浴密度差	1層と3層の 屈折率の差	2層と3層の 屈折率の差	最外層の数 平均分子量 (nm)	平均粒子径 (nm)
実施例1	[A-1]	50/25/25	0.359	0.0005	0.0017	10,000	100
実施例2	[A-2]	55/25/20	0.359	0.0005	0.0017	10,000	90
実施例3	[A-3]	50/25/25	0.228	0.0018	0.0017	10,000	100
実施例4	[A-4]	45/25/30	0.079	0.0017	0.0027	10,000	100
比較例1	[B-1]	50/25/25	0.382	0.0020	0.0023	10,000	95
比較例2	[B-2]	50/25/25	0.305	0.0070	0.0059	10,000	98
比較例3	[B-3]	50/25/25	0.359	0.0005	0.0017	測定不可	100
比較例4	[B-4]	50/25/25	0.359	0.0005	0.0017	35,000	95
比較例5	[B-5]	50/25/25	0.359	0.0005	0.0017	11,000	170

【0076】

【表3】

	物性測定結果						
	引張永久伸び(%)	硬度(JIS A)	引張強度(MPa)	100%セグラス(MPa)	引張伸度(%)	ヘイズ(i)	全光線透過率(%)
実施例 1	10	70	10	4.5	230	0.3	92.5
実施例 2	10	68	9	4.0	250	0.4	92.1
実施例 3	14	60	12	5.5	230	0.6	91.8
実施例 4	11	73	11	5.0	240	0.5	92.0
比較例 1	15	71	13	3.5	240	3.0	90.8
比較例 2	25	71	13	4.5	220	11.5	74.6
比較例 3	60	94	15	9.0	200	0.3	92.5
比較例 4	50	91	14	8.5	200	0.3	92.5
比較例 5	55	87	14	7.0	200	0.4	92.1

【0077】なお、上記表2中、「多層構造重合体粒子」の「最外層の数平均分子量」における「測定不可」は、分子量が高すぎて本条件下でのGPC法では数平均分子量が測定できなかつたことを表す。

【0078】上記の表3から、実施例1～4で隣接し合ったゴム成分層(I)を形成する各単体量混合物の水に対する溶解度差およびゴム成分層(I)と熱可塑性樹脂成分層(II)との間での屈折率差が特定の条件を満たした場合に得られた本発明に従う多層構造重合体粒子は、該特定の条件を満たしていない比較例1及び2の多層構造重合体粒子に比べ透明性が大幅に改良されていることが分かる。また特定量の分子量調節剤を使用した場合に得られた本発明に従う多層構造重合体粒子は、最外層を構成する重合体成分の数平均分子量又は平均粒子径にお

いて本発明とは相違する比較例3～5の多層構造重合体粒子に比べ、引張永久伸びが小さいことから弾性回復性が大幅に改良されていることが分かる。また、実施例1～4で得られた本発明に従う多層構造重合体粒子は柔軟性にも優れており、引張強度が小さく、引張伸度が大きいこと等から機械的物性も良好であることが分かる。

【0079】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、特に弾性回復性及び透明性に優れ、柔軟性、機械的物性等にも優れる低硬度の多層構造重合体粒子が提供される。該多層構造重合体粒子は、単独で容易に成形でき、得られる成形品は上記の優れた性能を発揮することから、透明軟質材料を与える成形用材料として有用である。

フロントページの続き

(72) 発明者 山下 隆

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社

クラレ内

(72) 発明者 加藤 雄一

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社

クラレ内

Fターム(参考) 4F071 AA33 AA33X AA77 AA81

AD02 AF31 AF31Y AH04

AH11 AH12 BA01 BB03 BC01

4J011 NB04

4J026 AA16 AA17 AA45 AA46 AA49

AA67 AA68 AA69 AC09 AC15

AC18 AC32 BA04 BA05 BA06

BA27 BA28 BA31 BA32 BB03

BB04 DA04 DA07 DA14 DB04

DB08 DB14 DB24 DB26 FA03

FA07 GA01 GA02